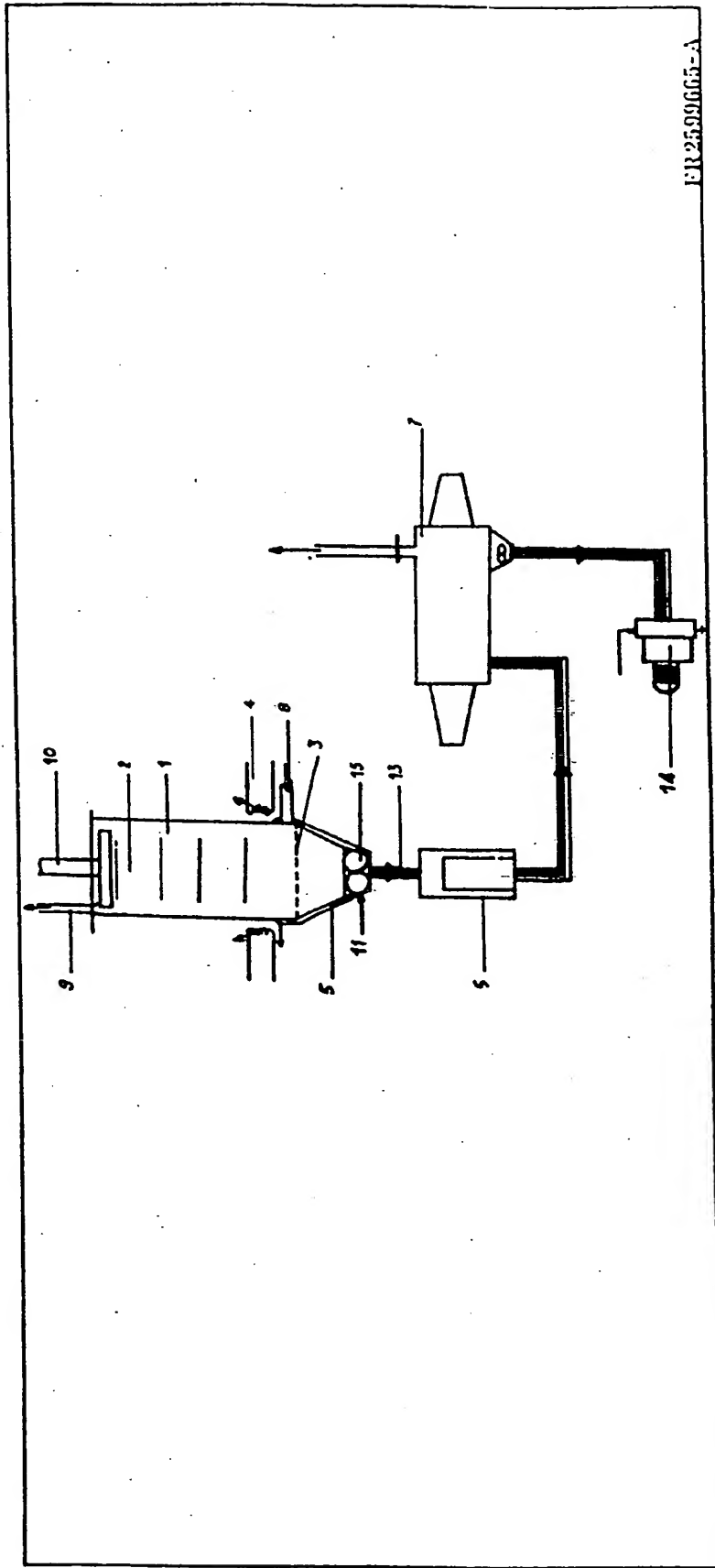


<p>88-037851/06 A23 F01 (A35) RHON 06.06.86          RHONE-POULENC FIBRE *FR 2599-665-A          06.06.86-FR-008328 (11.12.87) B29b-09/06 B29b-13/08 B29b-17          B29b-17/02 B29k-67          Poly thylene terephthalate scrap recovery - by melting using          microwaves and filtering melt          C88-016782</p>	<p>A(5-E4D, 11-C3) F(1-D4, 3-E)</p> <p>a grid for supporting the scraps and outside with a micro wave generator (UHF). Below the grid is a vessel for the polymer melt, kept at the m.pt. of the polymer by any suitable means. Downstream of the oven is a filtration device to filter the melt.</p>
<p><b>EXAMPLE</b>          Into a microwave oven (2 450W/2-12KW) was introduced a roll of PET film scraps of moisture content 0.15 followed by a bale of predried PET fibres serving to press down the film roll. The oven is automatically switched on and the scraps melt at 280°C, the casting lasting 1½ hrs. The heating is automatically stopped when the piston reaches the lowest position when 163 kg of PET have melted and then directly granulated.          The obtd. polymer has a viscosity index of 57 (66) and has an acid terminal gp. no. of 94 (68). Values in brackets are for the initial PET scraps. The process has an energetic yield of 73%.</p>	<p><b>USE/ADVANTAGE</b>          Process and appts. are claimed for recovering polyethylene terephthalate scraps by first melting the polyester with microwaves and then filtering the polymer melt.          For recovering PET from scraps produced in the prodn. of yarns, fibres, films and the like.          The process requires less energy and gives less degraded polymers compared to polymers recovered from prior art processes.  <b>PREFERRED CONDITIONS</b>          The polyester has a moisture content of at most 0.3%. After filtration or post-condensation the polyester is granulated.  <b>APPARATUS</b>          This comprises an oven fitted at the base, inside, with</p>

FR2599665-A\*

DERWENT PUBLICATIONS LTD.



PR2599665-A

DERWENT PUBLICATIONS LTD.

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
à utiliser que pour les  
commandes de reproduction

**2 599 665**

②1 N° d'enregistrement national : **86 08328**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : B 29 B 17/00, 9/06, 17/02; B 29 B 13/08  
B 29 K 67/00.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 6 juin 1986.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 50 du 11 décembre 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE-POULENC FIBRES - FR

⑦2 Inventeur(s) : Michel Pailhes.

⑦3 Titulaire(s) :

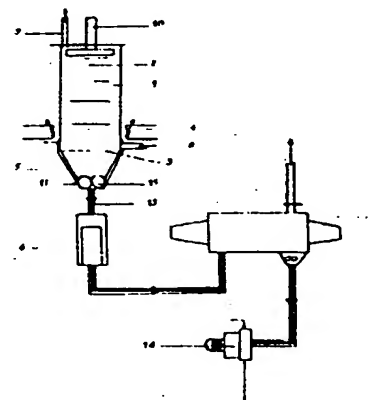
⑦4 Mandataire(s) : Michèle Renault, Rhône-Poulenc fibres.

⑤4 Procédé et dispositif de régénération de déchets à base de polymères fusibles.

⑤7 La présente invention concerne un procédé et un disposi-  
tif pour la régénération de déchets de polymère, en particulier  
le polytéréphtalate d'éthylène glycol.

La régénération est réalisée par fusion du polymère au  
moyen d'un four muni d'un générateur de microondes suivie  
d'au moins une phase de filtration du polymère à l'état fondu.

Le procédé et le dispositif, selon l'invention, possèdent un  
excellent rendement énergétique en limitant la dégradation  
thermique du polymère fondu.



La présente invention concerne un procédé et un dispositif pour la régénération de déchets tels que fils, fibres, films, ou matières plastiques sous formes diverses en polymères synthétiques fusibles, particulièrement en polyesters.

5 Pour des raisons de prix de revient des matières premières, les utilisateurs de polymères synthétiques fusibles ont été amenés à s'intéresser à la récupération des déchets de différentes provenances.

10 Lors de la fabrication des films, une importante production de déchets se produit systématiquement lors d'un étirage biaxial.

Dans le domaine textile, les déchets peuvent provenir de plusieurs stades de la préparation des fils ou fibres : essentiellement au niveau de la polycondensation, lors du filage et de l'étirage.

15 Les déchets contiennent de plus des produits chimiques qui ont été soit inclus dans le polymère lors de la polycondensation, soit déposés sur les fils comme les produits d'ensimage par exemple.

20 De nombreux procédés mécaniques ou chimiques sont déjà connus pour la récupération de déchets.

Le FR 2 439 074 déposé le 18 Octobre 1978 concerne un procédé qui consiste à couper les déchets de faible masse volumique apparente (généralement inférieure à  $100 \text{ kg/m}^3$ ), à les comprimer au moyen d'une vis jusqu'à une masse volumique apparente d'au moins  $500 \text{ kg/m}^3$ , à les faire fondre dans une boudineuse dégazeuse à double vis tandis que les traces d'eau et d'impuretés volatiles diverses sont éliminées et à soumettre le polymère fondu à une opération de post-condensation sous pression réduite pour relever sa viscosité à la valeur désirée de manière à  
25 30 permettre la réutilisation du polymère, par exemple le filage de nappes non tissées.

Ce procédé, bien qu'ayant l'avantage de conduire à des polymères, (en particulier le polytéréphtalate d'éthylène glycol) ayant des niveaux de viscosité suffisants pour une utilisation textile, possède un certain nombre d'inconvénients, en particulier la complexité et le prix de la mise en oeuvre, qui nécessite un appareillage très lourd : entre autres, 3 dispositifs de coupe différents, une vis de gavage adaptée à une boudineuse double vis, un double système de filtration et un post-condenseur ainsi que les moyens pour acheminer les déchets tout au long du processus de régénération, moyens qui sont également très consommateurs d'énergie.

Un autre inconvénient non négligeable des polyesters ainsi régénérés est la dégradation du polymère due en particulier à la refusion du polymère dans la boudineuse qui se manifeste par une coloration plus ou moins importante du polymère, ceci malgré une élévation de la viscosité dans le post-condenseur.

Il est également connu selon l'EP 0 054 388 de récupérer des déchets à base de matériaux plastiques en bandes découpées (lisières de feuilles ou films) en particulier à base de polyoléfines au moyen d'un dispositif permettant d'amener les déchets en vrac de manière intermittente, ceux-ci étant poussés par un piston en synchronisme avec un organe de retenue, puis comprimés, fondus et extrudés sous pression dans un bain aqueux avant d'être repris puis découpés.

Un tel dispositif nécessite également une énergie importante pour actionner le piston, l'organe de retenue, et effectuer la fusion des déchets dans l'extrudeuse. Par ailleurs, compte tenu de la chaleur spécifique du polyester, un tel processus de fusion n'est pas applicable à ce type de polycondensat.

Parmi les procédés chimiques connus, le FR 2 335 490, consiste, à partir de déchets de polytéréphtalate d'éthylène glycol sous forme de fils, films ou objets divers, après dépoly-

mérisation par glycolyse pour obtenir du téréphtalate de diglycol, à transformer ce dernier en téréphtalate de diméthyle par interéchange en milieu méthanolique en présence de méthylate de magnésium comme catalyseur.

5 Mais de tels procédés chimiques sont trop onéreux pour être utilisés industriellement.

Il a maintenant été trouvé un procédé et un dispositif beaucoup plus simples nécessitant moins d'énergie, et permettant l'obtention de polymères moins dégradés, par rapport aux polymères obtenus avec les procédés connus.

Plus particulièrement, le procédé selon la présente invention comporte une phase de fusion du polyester au moyen de micro-ondes puis une phase de filtration du polymère à l'état fondu.

5 Celui-ci peut être ensuite extrudé sous forme de joncs qui sont refroidis dans l'eau et granulés pour une utilisation ultérieure.

Eventuellement avant la phase de granulation, le polymère fondu peut être post-condensé pour élever la viscosité du polymère selon l'utilisation ultérieure à laquelle il est destiné.

Enfin, une autre possibilité consiste à mettre en forme directement par filage ou filmage le polymère fondu, éventuellement après une phase de post-condensation du polymère.

Les déchets de polymère soumis à la fusion par chauffage micro-ondes sont de préférence secs, c'est-à-dire qu'ils possèdent un faible degré d'humidité. En pratique, on préfère utiliser un polymère sec auquel on a laissé reprendre de l'humidité dans des conditions normales : son degré d'humidité est alors inférieur à 0,3 % plus généralement de l'ordre de 0,2 %.

C'est le cas des déchets provenant des films, à base de polyester par exemple.

Mais lorsque l'on souhaite récupérer des déchets provenant de fibres et fils textiles ayant subi des traitements d'ensimage

ce qui est le cas lors de l'élaboration et des traitements ultérieurs des fils et fibres textiles, il est alors nécessaire de sécher préalablement ces déchets par tout procédé connu, tel qu'une étuve pour limiter au maximum la dégradation des déchets de polymères ainsi fondus. Pour des raisons économiques, on 5 préfèrera naturellement profiter de la chaleur fournie par le chauffage microondes utilisé pour réaliser la phase de fusion.

La phase de fusion proprement dite par micro-ondes, est très rapide, dépendant de l'énergie dispensée.

10 La durée de fusion peut varier en fonction du type de déchets et de leur présentation. La température de fusion dépend également du polymère utilisé, elle est généralement de l'ordre de 280°C pour le polytéréphtalate d'éthylène glycol.

Le procédé et le dispositif selon la présente invention s'appliquent tout particulièrement au polytéréphtalate d'éthylène glycol et aux copolyesters contenant au moins 80 % d'unités 15 téréphtalate d'éthylène en ajoutant jusqu'à 20 % d'autres unités par exemple en remplaçant l'éthylène glycol par un autre diol tel que le butane diol, l'hexane diol, etc., ou en remplaçant 20 l'acide téréphtalique de départ par un autre diacide tel que l'acide isophtalique, hexahydrotéréphtalique, bibenzoïque, etc...

Le polytéréphtalate d'éthylène glycol peut également être modifié avec de faibles quantités en mole d'un agent de branchement comportant 3 ou 4 groupements fonctionnels alcools ou acides 25 tels que le triméthylol propane, le triméthylol éthane, le pentaérythrol, la glycérine, l'acide trimésique, l'acide trimellique ou pyromellique, etc..

Le polyester de départ peut également contenir des additifs connus tels que des agents stabilisants vis-à-vis de la lumière 30 ou de la chaleur, des additifs destinés à réduire l'électricité statique ou modifier l'aptitude à la teinture, des agents matifiants, etc...

Le dispositif comprend essentiellement un four muni d'un

dispositif à ultra haute fréquence équipé à sa partie inférieure d'une grille supportant les déchets puis d'un récepteur du polymère fondu maintenu à la température de fusion du polymère et en aval du four, au moins un dispositif de filtration du polymère fondu.

Le dispositif de filtration peut être relié directement à un appareil de mise en forme tel que filage, filage, ou indirectement par l'intermédiaire d'un post-condenseur permettant de relever le niveau des viscosités si cela s'avère nécessaire.

Le système de filtration peut aussi être relié éventuellement par l'intermédiaire d'un post-condenseur, à un granulateur dans lequel le polymère est extrudé sous forme de joncs refroidis dans l'eau, puis transformé en granulés stockables et transportables pour une utilisation ultérieure.

De préférence, le four est maintenu en atmosphère inerte pour éviter la dégradation oxydante.

Le chauffage à ultra haute fréquence (généralement comprise entre 300 MHz et 2 700 MHz) effectuée directement et à coeur la fusion des déchets placés au niveau du chauffage au moyen d'un générateur de micro-ondes. A sa base, le four comporte un récepteur du polymère fondu maintenu à haute température soit par calorifugeage, soit par circulation d'un fluide chauffé, par exemple un bain d'huile.

Le dispositif selon la présente invention peut fonctionner selon les cas en discontinu ou en continu.

En effet, les déchets peuvent être préparés sous forme d'emballages adaptés à la forme du four : de balles pour les fibres par exemple, ou de rouleaux de films, et introduits dans le four de manière discontinue ou continue selon la quantité de polymère fondu à récupérer.

Lorsque les déchets sont amenés sous forme de balles ou de rouleaux, on superpose au moins deux emballages successifs (balles, rouleaux, etc...) pour que l'emballage inférieur soit



pressé suffisamment au niveau du générateur de micro-ondes, ce qui favorise l'écoulement du produit en cours de fusion et permet le préchauffage de l'emballage supérieur. Dans le cas d'une utilisation discontinue du dispositif, on peut également prévoir la présence d'un piston se déplaçant selon une course préréglée : en position haute, alors qu'il presse les emballages les uns sur les autres, à partir d'un certain niveau, le générateur de micro-ondes est déclenché automatiquement et, au fur et à mesure que le polymère fondu s'écoule, le piston s'abaisse progressivement dans le four et le chauffage micro-ondes est arrêté automatiquement, en fin de course, à un niveau prédéterminé.

Tout autre système automatique de détection de matière peut être utilisé pour l'enclenchement et l'arrêt automatiques du générateur de micro-ondes.

Les déchets peuvent également se présenter en vrac et être amenés, en continu ou non, au moyen d'une vis sans fin jusqu'au niveau du chauffage UHF. Un tel dispositif convient mieux pour les déchets de bouteilles par exemple qui sont plus difficiles à présenter sous forme de balles.

L'un des modes de mise en oeuvre est représenté sur la figure 1. Il comporte un four (1) en acier inoxydable de préférence, dans lequel les balles de déchets de polyester sont stockées ; le four est fermé, à sa base, par une grille (3) supportant les balles (2) sur laquelle les déchets grossiers sont arrêtés. A la base du four un chauffage à ultra haute fréquence effectue la fusion de la balle de déchets placée au niveau du chauffage au moyen d'un générateur de micro-ondes (4).

Le four est maintenu en atmosphère inerte pour éviter la dégradation oxydante ; le gaz est introduit au moyen du tuyau 8 et sort au moyen du tuyau 9.

Le piston 10 assure une pression suffisante des balles les unes sur les autres ce qui permet l'écoulement rapide du polymère et lorsqu'il atteint son niveau inférieur, le générateur de micro-ondes 4 s'arrête automatiquement.

Le polymère fondu s'écoule dans un récepteur (5) de dimension adaptée à celle du four et des balles, chauffé par un circuit de fluide thermique (11) pour maintenir le polymère à l'état fondu : une pompe (12) permet le passage du polymère (13) à travers un système de filtration (6) puis l'envoie dans un post-condenseur sous pression réduite (7) destiné à élever le niveau de viscosité.

Le polymère ainsi régénéré est ensuite extrudé sous forme de joncs dans un bac d'eau puis granulé de manière connue, éventuellement en continu, au moyen d'un granulateur 14.

Les granulés ainsi obtenus sont directement stockés et/ou utilisés.

Le dispositif de fusion selon la présente invention présente de nombreux avantages par rapport aux procédés utilisés jusqu'à présent.

Le rendement énergétique d'un tel dispositif est très supérieur au rendement des appareils de fusion fonctionnant électriquement. Il est d'au moins 70 % et peut aller jusqu'à 80 % ou même plus, alors que la fusion au moyen d'une boudineuse présente un rendement de l'ordre de 20 à 35 %, mais tout traitement complémentaire tel qu'une densification de déchets diminue encore la valeur du rendement après passage en boudineuse.

Par rendement énergétique, on entend le rapport de l'énergie de fusion minimale correspondant aux enthalpies d'élévation de température et de fusion à l'énergie totale mise en oeuvre sous forme électrique ou thermique.

Indépendamment du rendement énergétique qui est bien meilleur avec le dispositif de fusion selon notre demande, celui-ci présente un gros avantage au point de vue investissement, encombrement, manipulation.

Par ailleurs, de manière surprenante et pour des viscosités habituelles de ce type de polymère, les polymères ainsi récupérés subissent une dégradation thermique et hydrolytique sensiblement moindre que celle constatée après le passage du polymère en

boudineuse selon les procédés utilisés habituellement dans l'art antérieur : son coût et son encombrement bien moindres, sa simplicité d'utilisation, son rendement énergétique nettement supérieur et des pertes de viscosité moindres des polymères ainsi récupérés rendent un tel dispositif particulièrement attractif industriellement.

Dans les exemples qui suivent, l'indice de viscosité exprimé en ml/g est mesuré sur une solution à 1 % en poids par volume de polymère dans l'ortho-chlorophénol selon la formule

$$IV = \frac{1}{C} \cdot \frac{t - t_0}{t_0}$$

C = concentration en polymère dans le solvant en g/ml

t = temps d'écoulement de la solution

t<sub>0</sub> = " " du solvant pur.

Le nombre de groupes terminaux acides (GTA) est déterminé par dosage potentiométrique automatique par de la soude aqueuse des groupements carboxyle du polyester dissous dans l'ortho-crésol. Il s'exprime en nombre de groupes COOH par tonne de polymère.

#### Exemple 1 -

On introduit dans un four à micro-ondes, (2 450 MHz-12 KW), tel que représenté sur la figure 1, un rouleau de déchets de films à base de polytéréphtalate d'éthylène glycol ayant un degré d'humidité de 0,15 puis une balle de fibres à base de polytéréphtalate d'éthylène glycol préalablement séchée servant à presser le rouleau de film. Le four est mis en route automatiquement et les déchets de films sont fondus à 280°C, la coulée durant 1 h 30'. Le chauffage est arrêté automatiquement en position basse du piston alors que 163 kg de polyéthylène téréphtalate ont été fondus puis granulés directement.

On a mesuré sur les déchets de films de départ, l'indice de viscosité et le nombre de groupes terminaux acides selon les méthodes indiquées ci-dessus, et on a effectué ces mêmes mesures sur le polymère fondu en prélevant un échantillon au bout d'une

heure de coulée ; les résultats obtenus consignés dans le tableau suivant concernent des polymères qui n'ont pas été post-condensés.

		Indice de viscosité	Groupes Terminaux
		(IV)	Acides (GTA)
5	- Déchets de films initiaux	66	68
	- Sur échantillon à 1 heure de coulée	57	94

Le rendement énergétique du procédé est de 73 %.

#### Exemple 2 (comparatif)

10 Un rouleau de film identique à celui utilisé dans l'exemple 1 est découpé au moyen d'une guillotine, les déchets étant passés dans deux broyeurs centrifuges, et les déchets morcelés sont passés dans un système de densification ce qui permet au produit très léger de rentrer aisément dans une boudineuse  
15 dégazeuse double vis.

On mesure l'indice de viscosité et le nombre de groupes terminaux acides sur le rouleau de film d'une part, et à la sortie de la boudineuse dégazeuse d'autre part.

		Indice de viscosité	Groupes Terminaux
		(IV)	Acides (GTA)
20	- Déchets de films initiaux	78	30
	- Déchets à la sortie boudineuse	64	70

Le rendement énergétique du procédé est de 13 %.

#### Exemple 3

25 On introduit dans un four à micro-ondes identique à celui décrit dans l'exemple 1 :

- une balle de déchets de fibres à base de polytéréphtalate d'éthylène glycol (131 kg), préalablement préchauffée dans une étuve ventilée pendant 2 h à 150°C puis 24 h à 200°C, la température de la balle au moment de la fusion étant de 120°C en moyenne.  
30 Le taux d'humidité résiduel des déchets est de 0,3 %,
- une seconde balle de déchets placée sur la première (310 kg à 10°C) pour obtenir la pression nécessaire sur la balle de déchets à faire fondre.

Le four est mis en route (automatiquement) puis arrêté alors que la quantité de polymère fondu est de 145 kg pour une durée d'écoulement de 2 heures.

On a mesuré l'indice de viscosité (IV) et le nombre de groupes terminaux acides (GTA) selon les méthodes indiquées ci-dessus d'une part sur les déchets textiles de départ et d'autre part sur le polymère fondu obtenu sans post-condensation. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

	Indice de Viscosité (IV)	Groupes Terminaux Acides (GTA)
10		
- Déchets textiles de départ	74	46
- Déchets textiles fondus	55	100

15 Le rendement énergétique du procédé est de 87 %.

#### Exemple 4 (comparatif)

On effectue les mêmes mesures en utilisant le procédé et le dispositif décrits dans le FR 2 439 074, à la sortie de la boudineuse dégazeuse à double vis, en omettant l'opération de post-condensation. Les résultats obtenus sont les suivants :

	Indice de viscosité (IV)	Groupes Terminaux Acides (GTA)
20		
- Déchets broyés entrée boudineuse	83	41
25 - Déchets fondus sortie boudineuse	55	141

Le rendement énergétique du procédé est de 15 %.

RE V E N D I C A T I O N S

1/ - Procédé pour la récupération de déchets à base de polytéréphtalate d'éthylène glycol, caractérisé par le fait qu'il comporte une phase de fusion du polyester au moyen de microondes puis une phase de filtration du polymère à l'état fondu.

2/ - Procédé pour la récupération de déchets à base de polyester selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le polyester utilisé possède un taux d'humidité inférieur ou égal à 0,3 %.

3/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le polyester est granulé après la filtration ou la post-condensation.

4/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le polyester est post-condensé après la filtration.

5/ - Dispositif pour la régénération de déchets à base de polytéréphtalate d'éthylène, caractérisé par le fait qu'il comprend un four équipé à sa base, à l'intérieur, d'une grille supportant les déchets et à l'extérieur d'un générateur de micro-ondes (Ultra haute fréquence), puis sous la grille d'un récepteur du polymère fondu maintenu à la température de fusion du polymère par tout moyen approprié, et enfin en aval du four au moins un dispositif de filtration du polyester fondu.

6/ - Dispositif selon la revendication 5, caractérisé par le fait que, après filtration, le polyester est post-condensé.

7/ - Dispositif selon la revendication 5, caractérisé par le fait que, après filtration, le polyester est granulé.

1/1

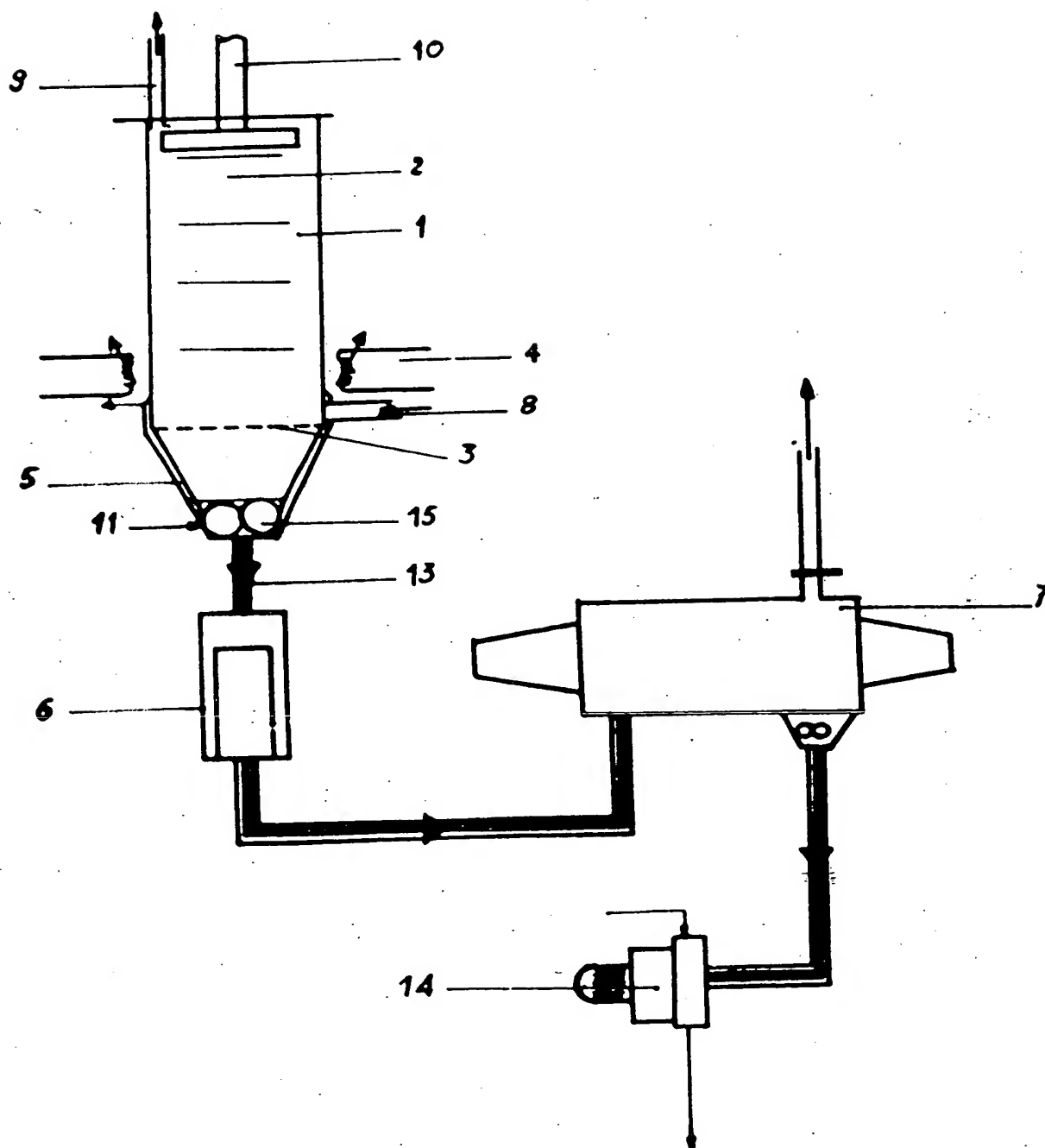


FIG.1